

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L12: Entry 61 of 64

File: DWPI

Sep 20, 1976

DERWENT-ACC-NO: 1976-83893X  
DERWENT-WEEK: 200300  
COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymer compsn. contg. organic semiconducting cpd. - and particles of function material, e.g. zinc oxide, for use in electrical appliances

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MATSUSHITA ELEC IND CO LTD

MATU

PRIORITY-DATA: 1975JP-0031657 (March 14, 1975)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 51106148 A</a>	September 20, 1976		000	
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 80030536 B</a>	August 12, 1980		000	

INT-CL (IPC): C08K 3/00; C08L 0/00; H01B 1/20; H01C 7/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51106148A

BASIC-ABSTRACT:

A complex matl. for electrical appliances is produced by binding functional particles having electric resistance or induced electric charge, the resistance or charge being changeable by externally acting factor, with a polymer compsn. which contains dispersed charge transfer type organic semiconductive cpd. in an amt. of 0.1-20wt.% in base polymer. Examples of organic semiconductive cpds. are metal tetracyanoquinodimethane, amine tetracyanoquinodimethane, amine p-chloranil, etc. These cpds. are dispersed in PVC, polyacrylonitrile, polyurethane, etc. Other examples of organic semiconductive cpds. are tetracyanoquinodimethane, p-chloranil, tetracyanoethylene, etc. These are dispersed in polyvinyl carbazole, polyvinyl pyridine, etc. Examples of functional particles are particles of Se, ZnO, CdS, Obs, Ge, Mn oxide, Ni oxide, Co oxide, ZnSb, etc. The complex matl. is useful for the prodn. of elements for electrical appliances.

TITLE-TERMS: POLYMER COMPOSITION CONTAIN ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOUND PARTICLE FUNCTION MATERIAL ZINC OXIDE ELECTRIC APPLIANCE

DERWENT-CLASS: A85 E19 L03 X12

CPI-CODES: A08-R; A09-A03; A12-E; E10-A06; E10-A15A; E31-G; E31-M; E35; L03-B; L03-G;

## CHEMICAL-CODES:

## Chemical Indexing M3 \*01\*

## Fragmentation Code

K0 M311 M312 M332 M321 M322 M280 M340 M344 M370  
M391 M392 G100 M531 L951 L952 L140 L199 H602 H609  
H721 H720 M630 Q130 M510 M520 M530 M540 Q334 Q451  
Q454 Q010 M782 R034 R038 R004 M414 M416 M902

## Chemical Indexing M3 \*02\*

## Fragmentation Code

A382 A425 A428 A430 A548 C810 A940 C730 C108 C116  
C803 C806 C802 C807 C805 C804 C801 C540 C550 A332  
A400 A427 A500 B134 Q130 Q334 Q451 Q454 Q010 M782  
R034 R038 R004 M411 M902

## Chemical Indexing M3 \*03\*

## Fragmentation Code

G000 G001 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017  
G018 G019 G100 H602 H607 H609 H641 H642 H643 H689  
H720 H721 K0 L140 L143 L145 L199 L951 L952 M280  
M311 M312 M321 M322 M332 M340 M344 M370 M391 M392  
M414 M416 M510 M520 M530 M531 M540 M630 M782 M903  
Q010 Q130 Q334 Q451 Q454 R004 R034 R038 R046 R047

## Chemical Indexing M3 \*04\*

## Fragmentation Code

A300 A332 A382 A400 A421 A425 A427 A428 A430 A500  
A539 A540 A541 A542 A543 A544 A545 A548 A940 A990  
B134 C108 C116 C540 C550 C730 C801 C802 C803 C804  
C805 C806 C807 C810 M411 M782 M903 Q010 Q130 Q334  
Q451 Q454 R004 R034 R038 R046 R047

Multipunch Codes: 012 04- 061 062 063 072 074 076 099 100 150 273 308 310 342 42- 506 509 546  
609 623 627 654 681 688 720 725

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



# 特 許 願 ( 6 )

昭和 50年 3月 14日

特許庁長官殿

1 発明の名称

高分子機能性複合材料

2 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏 名 松 下 正 治

3 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

名 称 (582) 松下電器産業株式会社内

代 理 者 松 下 正 治

4 代 理 人

〒 571

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか 1名)

(連絡先 電話(06)453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 表 任 状
- (4) 願 書 副 本



50 031657

明 細 書

1. 発明の名称

高分子機能性複合材料

2. 特許請求の範囲

外的作用因子によって電気抵抗あるいは誘起電荷量の変化する粒子を、有機高分子中に電荷移動型有機半導体物質が0.1~20重量百分散された組成物により結着したことを特徴とする高分子機能性複合材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高分子機能性複合材料に関し、光、放射線、熱、磁気などの外的作用因子によって電気抵抗あるいは誘起電荷量を変化する粒子の結着剤あるいは高分子マトリックスとして粒子間の電荷担体の移動を容易からしめる高分子を提供し、これを用いて高分子機能性複合材料を構成するものである。

従来、有機高分子は、導電性、応答性、溶解性、可塑性、可溶性、柔軟性、等々すぐれた、任意の形状に容易に成形されて利用でき、ため、粒子状

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-106148

④公開日 昭51.(1976) 9.20

②特願昭 50-31657

②出願日 昭50.(1975) 3.14

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7365 48  
6692 48 7160 45  
7438 48 6918 57  
7332 48

⑤日本分類

25M A292.1  
25M C12.1  
25M C82  
25M D84  
25M D52  
62 A0

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

COPK 3/00  
COPK 5/00  
COPL 27/06  
COPL 39/00  
COPL 69/00  
COPL 75/04A  
H01B 1/00  
H01B 3/00

或いは線維状材料の結着剤(バインダー)として広く利用されてきた。そして一般に、成膜性のない粒子の結着剤として種々の絶縁性高分子が、各々の用途、目的に合わせて選択されて用いられている。

また、絶縁性高分子は、電子材料として用いる機能性無機粒子の結着剤としても、用いられる。しかるに光、放射線、熱、磁気などの外的作用因子によって電気抵抗或いは誘起電荷量を変化する粒子の結着剤として、絶縁性高分子を用いた場合、各粒子間で、電気的障壁を生じ、結着剤量の増加と共に結着性は、よくなるが、障壁の数が増し、電荷担体の移動が妨げられる現象があった。特に、各粒子間によく分散し結着性、成膜性のすぐれた高分子類、逆に電気的障壁をよく形成して、各機能粒子間の直接の接触を妨げる結果となった。それ故、一般的には、粒子と結着剤が一部分離して存在する方が各粒子の接触数が増し、巨視的には、みかけ上、よい結果を生ずることが考えられる。しかし、例えば、面状で画像情報のセンサと

して用いたりする場合に、解像度が極度に減少する。組成物の信頼性、バラツキ等については、高分子に粒子が一樣に分散された組成物の方がはるかに安定した特性を示す。

それ故、高分子中に、粒子が均一に分散され、かつ電気降着を生じない微細粒子用の結着剤が望ましい。

また一方、高分子中に導電性粒子（カーボンブラック、Ni、Cu、Agなど）を混練した導電性樹脂が実用化されているが、十分に上記導電性粒子間の接触を得るためには、多量の添加量を用し、それに伴って、高分子組成物の機械的強度が極度に減少し、一般的成形法が難しくかったり、さらに、ピンホールが多く発生したりするようになる。

本発明は以上述べたような欠点を克服した高分子組成物を提供するものである。すなわち、前述したように、本発明は、光、放射線、熱、磁気、などの外的作用因子によって電気抵抗或いは誘電率を變化する粒子の結着剤あるいは高分子

マトリックスとして、粒子間の電荷担体の移動を容易ならしめる高分子を提供し、高分子樹脂性複合材料を構成するものである。

従来、高分子結着剤、高分子マトリックスなどは、すべて汎用高分子で、電気絶縁体である。そしてまた、これらの高分子が $10^{10} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ という範囲での高抵抗を持っていたり、これらはイオン伝導に基づく抵抗である。また一方、有機半導性高分子といわれるものは、すべて $\pi$ 電子系の働きを通して、電子的な電導が得られているが、 $\pi$ 電子共有を有する高分子は、多くは剛性構造とあり、汎用高分子の如き可塑性、柔軟性が得られにくい。それ故、有機半導性ポリマーは、純粋でまたコストが高価でもあるため、結着剤や高分子マトリックスとしては使われていない。

そこで、本発明は、汎用高分子に上記有機半導性高分子を分散した組成物を用いて、可塑性、柔軟性など機械物性がよく、粒子間の電荷担体の移動を容易ならしめる結着剤やマトリックスに用いる高分子を提供するものである。

## 5

さて、本発明に用いる電荷移動型有機半導性部分を、有機高分子中に0.1～20%分子分散された高分子とは、(1)金・テトラシアノキノジメチン（以下TCNQと略）塩、アミン・TCNQ塩、アミン・P-クロロニル塩などの電荷移動型有機半導体をポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリビニルピリジンなどの導性ポリマーに混練して溶解させた高分子組成物或いは(2)ポリビニルカルbazol、ポリビニルピリジン、アイオネン（カチオンポリマー）、ポリウレタンなどの電子供与性高分子に電子受容体（テトラシアノキノジメチン、P-クロロニル、テトラシアノエチレンなど）を加えて、電荷移動型高分子としたものをさす。

まず、導電粒子（カーボン）間に前述した絶縁性高分子がある場合のエネルギー帯図を図1図に示す。一方、電荷移動型有機半導性部分を0.1～20%有機高分子中に分子分散された高分子が導電粒子（カーボン）間にある本発明の場合のエネルギー帯図を図2図に示す。第1図が電気降着を形成し

## 6

ているのに対し、第2図は、電荷担体のホッピングレベルを高分子中に形成している。

第1図は20%カーボン添加のポリ塩化ビニルのエネルギー帯図であって、1はカーボン粒子、2は絶縁性ポリマーである。絶縁性高分子は $10^{10} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ のイオン伝導にもとづく比抵抗を示す。この図から明らかなように絶縁性ポリマー2は電気降着を形成しており、外的作用因子が働いてもこの絶縁性ポリマー2内では電気抵抗変化あるいは誘電率の變化はきわめて起きにくく、光、放射線、熱、磁気等の検出はほとんどできない。

一方、有機半導体を高分子に分子分散してはくと、第2図に示すような有機半導性部分によるホッピングレベル3を形成する。第2図はNaTCNQ 3%とカーボン20%を添加したポリ塩化ビニルのエネルギー帯図である。4は有機半導体を高分子に分子分散した組成物である。このレベル3は室温では、ある一定の分散量では、高分子組成物の導電性には、ほとんど寄与せず、見かけ上、比抵抗は下らない。しかし、この組成物にカーボン

を加えると、第2図の如く、電子のホッピングが容易になり、後述する第3図の如き負の温度特性を示す。このことはまた、第4図に示す如くカーボンを10%加えた可溶性ポリ塩化ビニルに比抵抗 $\rho=10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ のNaTCNQを添加溶解してゆくと、そのNaTCNQの添加量の増加に伴い、電導性が低温部において、より大きくなっていることからわかる。

第1図、第2図に示す導電機理は、各々の組成物の温度特性からもわかる。第3図に示す如く、アセチレンブラック粒子を可溶性ポリ塩化ビニルに20%添加した組成物は、曲線Iの正の温度係数を示すのに対し、その組成物にナトリウム・テトラシアノキノジメタン塩をさらに3%溶解させた組成物では、図Iに示すように大きな負の温度係数を示している。これは、曲線Iの組成物ではカーボンより塩化ビニルの熱膨張率が大きいためにカーボン同志の接触数の減少が抵抗の増加とわって表われるのに対し、曲線IIの組成物では、有機半導体レベル間のホッピングが熱により、より

大きくなって、比抵抗の減少とわって、大きな負係数をもつことになる。これは、有機半導性部分が局在している高分子中において、導電粒子の混入により、導電粒子間のキャリが減少し、今まで導電機能を果たせなかったレベルがホッピングの機能を果たすレベルになったことを示しており、粒子間の電荷担体の移動が可能となり、外的作用因子によって電気抵抗あるいは誘起電荷量の変化する機能が発現可能と示すものである。

以上の説明では、カーボンを用いて説明したが、カーボンの代わりに外的作用因子によって電気抵抗あるいは誘起電荷量の変化する機能性粒子を用いれば、機能性粒子の本来の機能を発現することができる。すなわち、本発明によれば、上記ホッピングの機能を与えることにより、高比抵抗を有し、可塑性、柔軟性、機械物性がよく成型性がすぐれているとともに上記機能性粒子の作用を消滅させることのない高分子機能性複合材料を得ることができる。

ところで、高分子中の有機半導性物質は0.1重

量%の添加よりホッピング機能が現われ、20重量%をこえると高分子自体の比抵抗を下げる動きが大きくなり比抵抗が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、機能性粒子の本来の動きが阻まれることになる。したがって、高分子組成物中の有機半導性物質は0.1~20重量パーセントが望ましい。

電荷移動型有機半導性物質自体は、一般に、剛性、脆性で、コストも高く、使い難い。しかも、本発明の如く、有機半導性部分を0.1~20%もった高分子を機能粒子の疎着剤或いは高分子マトリックスとして用いると、上述したごとく非常にコスト的に安価で、電気的障壁を作らず、また機械的に、柔軟性、可塑性、成型性にすぐれた組成物を形成することができる。

さて、本発明に用いる光、放射線、熱、磁気などの外的作用因子に対して電気抵抗、或いは誘起電荷量を変化する粒子としては、光電効果、サーミスタ効果、磁気抵抗効果、熱電効果、ホール効果、熱電効果、などを利用した無機半導体、セラミック及び、高分子に不溶の有機半導体結晶など

がある。具体的には、 $\text{Se}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Si}$ などの光導電体、TGS(硫酸グリニン)、 $\text{PbTiO}_3$ などの熱電材料、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ などの酸化物よりなるサーミスタ材料、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KPB}$ または $\text{Sr}$ をドーブしたポジスタ材料、 $\text{InSb}$ 、 $\text{InAs}$ などの磁気抵抗効果材料、 $\text{ZnSb}$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{TiO}_2$ などの熱電材料などがある。いずれも粒子、薄膜状で、利用することができる。さらに、有機半導性部分を有する高分子を疎着剤として用いる場合は、機能性粒子は20体積パーセント以上必要であり、マトリックス高分子として用いる場合は、20~40体積パーセントの範囲が望ましい。20体積パーセント以下では粒子間のキャリが大きく、高分子中にホッピングレベルがあっても、粒子間が狭くからなければ、そのホッピングは、低電界では達成されない。20体積パーセント付近より、そのホッピング電導が低電界でも生じてくる。これは局部的な粒子間高電界とホッピング距離短縮に伴う電導である。40体積パーセント以上

では高分子の機械強度が弱まってゆく。

実施例として、次のような電荷移動型有機半導性部分を高分子中に分子分散した高分子組成物を作った。

1) ポリ塩化ビニル 40g にポリウレタン系可塑剤 40g、NaTCNQ 5g、安定剤 3g から成る組成物。この組成物を定電圧電子顕微鏡でみたところ、NaTCNQ は、高分子中で溶解状態を示していた。

2) ポリ塩化ビニル 80g に塩素化ポリエチレン 30g を加え、トリエチルアミン・P-クロロニル錯体を 10g、安定剤を 2g 加え溶解した組成物。

3) 4-ポリビニルピリジンに 10% TCNQ により錯体化した組成物。

4) ポリビニルカルバゾールとポリカーボネートの混練体に、5% テトラシアノエチレンにて錯体化した組成物。

5) ポリウレタンに 10% K・TCNQ を加え溶解させた組成物。

特開昭51-106148 (4)

これら 1) ~ 5) の組成物はいずれも  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の高抵抗を有する組成物であるが、結着剤、高分子マトリックスとして用いる時、大きな荷重を耐得した。

これらはまた溶媒に溶解あるいは分散して、塗料としても使うことができる。

また 1) の組成物にカーボンブラックを 10% 粒子分散したものは、第 4 図の NaTCNQ 4% において、すぐれたサーミスタ特性を持ち、高分子感温体としても利用できる。

上記、高分子組成物を機能性粒子と組合わせることにより、多種のすぐれた機能材料を得た。本材料は任意の形に成形して、電極を取り出すことにより、電子工業における機能素子とすることができる。

さらに高分子中に、電荷移動錯体部分 (CT 部分と略) を有することは、次のような利点を有している。(1) CT 部分が酸化防止剤の働きをし、高分子の熱安定性に寄与する。(2) 抵抗値の安定性に寄与する。(3) 局部高電界がかからず、絶縁耐力の

向上に寄与する。(4) 耐放射線安定性もよくなる。

このような大きな高分子安定化への寄与もあり、本発明は、工業的価値の大きなものである。

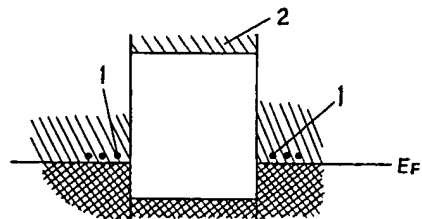
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は 20% のカーボンブラックを添加した可塑化ポリ塩化ビニル組成物のカーボン粒子間のエネルギー帯図、第 2 図は第 1 図の組成物に NaTCNQ 3% を分子分散した可塑化ポリ塩化ビニルのカーボン粒子間のエネルギー帯図、第 3 図は、導電剤を分散した可塑化ポリ塩化ビニル組成物の比抵抗の温度依存性を示す図、第 4 図はカーボンを 10% と各々の添加量の NaTCNQ を加えた可塑化ポリ塩化ビニル組成物の温度依存性を示す図である。

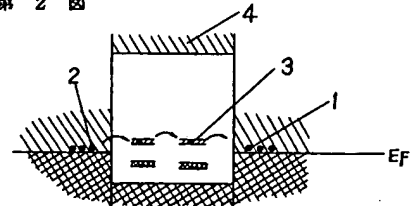
1 …… カーボン粒子、4 …… 有機半導体を高分子に分散した組成物。

代理人の氏名 弁護士 中 年 敏 男 付 1 名

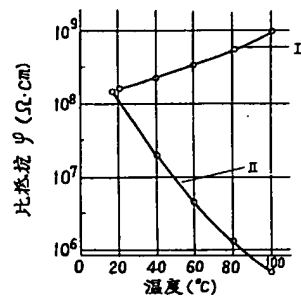
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特開 昭51- 10 6148 (5)

6 前記以外の代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社内

氏 名 (6152) 弁理士 粟 野 重 孝



第 4 図

